

18

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-25933

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月3日

H 01 L 21/322

M-7738-5F

E-7738-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 シリコン基板の歪付け方法

⑯ 特 願 昭61-169133

⑰ 出 願 昭61(1986)7月17日

⑱ 発 明 者 石 谷 明 彦 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑲ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

明 細 書

発明の名称 シリコン基板の歪付け方法

特許請求の範囲

1. シリコン基板のラップ研磨仕上した面に、エキシマレーザー光を照射することによって、表面に急冷アモルファスシリコン層を形成したことを特徴とするシリコン基板の歪付け方法。
2. エキシマレーザー光を照射することによって、シリコン基板のラップ研磨仕上した裏面を同時に溶融する際に、酸素雰囲気あるいは酸素を含む雰囲気中で溶融させ、シリコン中に酸素を固着したことを特徴とするシリコン基板の歪付け方法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は半導体基板の裏面歪付け方法に関し、特に半導体基板裏面に歪場を導入することによって、基板内部の重金属等の不純物を基板裏面に集

中して捕獲しようとする技術に関する。

(従来の技術)

従来、この種の半導体基板の歪付けは、基板製造過程において、裏面のアルミナまたはシリカ等の細粒を打ちつけ、基板裏面を機械的に損傷させることによって歪を導入する方法と、半導体回路素子製造過程において、基板裏面にリン等を過剰に拡散あるいはイオン打込みし、結晶格子をひずませる方法が多く用いられている。この他に、Nd:YAGレーザーを用いた歪付け方法もあるが、実用化には至っていない。(早稲ら(Y. Kaya et al.), ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティ(J. Electrochem. Soc.), 128, 1975 (1981)).

また、基板裏面に歪付けを施す他に、基板中に固着している酸素を利用する方法(イントリンシックゲッタリング法)もある。このとき、必要とされる酸素を所望の濃度で一様に固着させるために、引き上げ速度や回転速度を精密に制御する方法が用いられている。

(発明が解決しようとする問題点)

基板裏面に歪を与える方法のうち、細粒を用いる方法はそれが汚染源となり、デバイスの良品率を低下させることがある。不純物を拡散させる方法は高温熱処理工程を必要とする。また、イオン打込みを用いる方法は、大きなイオン電流が得られないので量産性に欠ける。

Nd:YAGレーザーを用いる歪付け方法では、必要なエネルギー密度を得るためにレーザービームを集光するので、ビーム径が小さくなり、基板全面を歪付けするのに長い時間を必要とする。また、有効なゲッタリング効果を実現するために、高いエネルギー密度のパルス光を照射すると、レーザーグループができて、基板が反ってしまうことがある。

結晶格子中に固溶している酸素を利用して欠陥を発生させ、ゲッタリングサイトとする方法では、シリコンインゴットを製造する際に、引上げ速度や回転速度を制御して固溶酸素濃度を一定にしなければならず、コストダウンに限界がある。

僅か1秒程度でできる。

本発明の方法は、ラップ研磨仕上面にレーザー光を照射するものである。ラップ研磨仕上面は鏡面仕上面よりも反射率が小さい。ラップ研磨仕上面をミクロに見ると、鋭い凹凸になっており、レーザー光は多重乱反射され、実効的に吸収係数が増すからである。このことは、シリコン表面層をアモルファス化するのに必要な急峻な熱プロファイルの形成に有利である。

さらに本発明第2の発明の方法は、酸素雰囲気あるいは酸素を含む雰囲気中でエキシマレーザー光を照射するものである。酸素はエキシマレーザー光でオゾン化される。オゾンは溶融したシリコンに取込まれやすく、固化したときの固溶酸素濃度を高める。酸素が基板中に取込まれるとそこで欠陥が生成されゲッタリングサイトとなる。このゲッタリングサイトと前記のアモルファス化によって生じる歪とがほぼ同じ領域内に存在するのでアモルファス化による歪だけの場合に比べてより有効である。

更に、デスーデッドゾーンの形成やゲッタリングサイトの形成が必要で、このこともコストアップの一因となっている。

(問題点を解決するための手段)

本発明の方法は、エキシマレーザー光を照射することによって、シリコン基板表面層をアモルファス化するものである。エキシマレーザー光に対するシリコンの吸収係数は、約 10^4 と非常に大きい。故に、Nd:YAGレーザー光のような吸収係数の小さな光を照射した場合と全く異なる熱分布および時間変化がシリコン表面層で起きる。その結果、Nd:YAGレーザー光より、遙かに低エネルギー密度で、局所的に歪付けを行うことができる。

本発明の方法は、線状のレーザービームを用いて生産性を高めるものである。Nd:YAGレーザーのような直径 $10\mu\text{m}$ のスポットビームを用いると、4インチ基板全面に歪付けをするのに約1分半かかる。エキシマレーザーによる線状ビームを用いると、繰り返し 100Hz で、幅 5cm のビームを用いたとして、4インチ基板全面に歪付けをするのに

(作用)

エキシマレーザー光をシリコン基板に照射したときの温度変化を説明するために、下記の一次元熱伝導方程式(1)を解く。

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right) + P(x,t) \quad (1)$$

x : 深さ方向の座標

$T(x,t)$: 温度(座標 x , 時刻 t における)

$P(x,t)$: 熱発生項

一次元熱伝導方程式を、図式に示すように差分方程式に書き直して解析する。シリコン基板を微小領域に分割し、一つの領域に隣接する他の微小領域からの熱の流入および流出を考える。微小領域化は、表面から深さ方向への一次元で行う。微小領域の大きさは、表面では細かく、内部では粗く取る。レーザーパルス時間を、その時間より十分短い時間 Δt に分割し、各 Δt 時間内に外部より流入する熱量が瞬時に各 Δt の最初に与えられると近似する。レーザーパルスに対応する時間で

は Δt を細かく取り、それ以外では粗く取る。熱発生項は、レーザー光の侵入深さに対応する微小領域でのみ零でない値を持つとする。

$$\frac{C_i(T_{i+1} - T_i)}{\Delta t} = P_i + \sum_{j=1}^{i-1} K_{i,j}(T_{j+1} - T_i) \quad (2)$$

T_{i+1} : 時刻 t_{i+1} セル $i+1$ の温度

$\Delta t = t_{i+1} - t_i$

$K_{i,j}$: セル i と j の間の熱伝導度

C_i : セル i の熱容量

P_i : 時刻 t_i セル i の熱発生項

(2)式を境界条件

$$\left. \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. T(x,t) \right|_{x=L} = \text{const.} \quad (3)$$

の下で解く。

その他の使用した物性定数を表1に示す。

表1 計算に用いた定数の値

比熱 (J/gK)	C = 0.92-1.0
密度 (g/cm ³)	$\rho = 2.31$
反射率	R = 0.6
光強度 (MW/cm ²)	$I = 1 \quad \text{at } 193 \text{ nm}$ $= 2.6 \quad \text{at } 248 \text{ nm}$
吸収係数 (cm ⁻¹)	$\alpha(900^\circ\text{C}) = 2.0 \times 10^6$
熱拡散係数 (cm ² /s)	D(900°C) $= 0.94 / (1 + 0.0072 \times T)$

基板温度を0℃とし、パルス幅12nsecの矩形のKrFレーザー光、光強度2.6MW/cm²で照射したときの、表面温度の時間変化を計算した結果を第1図に示す。最高温度は1450℃に達した。しかし、レーザー光照射後の冷却速度は速く、1 μ secでは基板表面温度は10℃に下がり、100 μ secでは基板表面温度は0℃であった。これは、シリコン基板中の熱の拡散が非常に早いので、加熱効果は瞬時的であるといえる。

これに対し、赤外光であるNd:YAGレーザー光を照射したときの熱分布は、吸収係数が小さいために、深くかつ長時間になる。従って、Nd:YAGレーザー光を用いた場合、レーザーグループができず、かつ表面層をアモルファス化する条件は非常に難しく、制御が難しい。

また、酸素雰囲気中を、エキシマレーザー光を通過させるとオゾンが発生する。オゾンの分子構造は二等辺三角形で結合角(頂角)は116.8°である。結合距離は頂角をはさむ辺は1.278Å、底辺は2.18Åである。

エキシマレーザー光照射によって溶融したシリコンは、およそ500~1000個のシリコン原子のクラスターが激しく運動している構造をとっている。クラスター中は結晶シリコンとほぼ同じ構造をしている。

シリコン表面の化学吸着サイトはホログサイトのブリッジであり、ここに酸素原子1個が吸着され、そして内部拡散していくのが酸化の初期過程である。エキシマレーザー光で発生したオゾンが

酸素分子に戻る時に放出される頂点にある酸素は、このブリッジサイトに吸着されてSi-O-Si結合をつくる。この酸素はクラスターの運動で溶融時間内にも内部に持込まれる。故に、エキシマレーザー光で形成されたメルト構造と、エキシマレーザーで形成したオゾンにさらすと高濃度の酸素濃度を実現できるのである。

(実施例)

(実施例1)

エキシマレーザーとして、波長248nmのKrFエキシマレーザーを用いた。パルス幅(FWHM)は12nsec、繰り返し900zであった。時間平均光強度は50W、すなわち1パルス当たりのエネルギーは約0.7Jであった。このレーザーパルスをシリンドリカルレンズで線状に集光した。ビームサイズは5×0.01cmであった。エネルギー密度は14J/cm²であった。このエネルギー密度はNd:YAGレーザーを用いた場合に比べて、約2桁小さいが、吸収係数が5桁以上も大きいので、このような小さな値でも十分である。しかも、エネルギー密度が小さ

くてよいことが、Nd:YAGレーザーよりも、エキシマレーザーのほうがはるかに制御性が良い理由である。

用いたシリコン基板は、比抵抗 $10\Omega\cdot\text{cm}$ のn型(100)基板で、酸素濃度は 2×10^{17} 個/ cm^3 であった。片面をラップ研磨仕上し、片面を鏡面研磨仕上した。ラップ研磨仕上げした面に、上述のKrFエキシマレーザー光を照射した。照射中に、レーザービームの長さ方向と垂直に基板を移動し、レーザー照射による溶融膜を1 μm ピッチで形成した。

溶融膜は、表面のアモルファス層と内部の溶融再結晶領域とからなっている。主たる歪はこのアモルファス層と溶融再結晶領域の界面付近に集中している。その大きさは、レーザー照射時の温度勾配で決まる。エキシマレーザーでは、Nd:YAGレーザーよりもはるかに大きな温度勾配を実現できるので、レーザーグループができないような低いエネルギー密度でも、ゲッターリングサイトとなる結晶欠陥を十分に作ることもできるのである。実

際、この歪を利用して、1100℃で2時間の熱処理を行うと、アモルファス層が多結晶化していき $10^5\sim 10^7$ 個/ cm^2 の表面欠陥を作ることができた。更に、この基板を64Kビットスタティックランダムアクセスメモリー素子製造工程に投入した。従来は前記のような細粒を用いて亜付けする方法とイントリンシックゲッターリング法との併用が行なわれていたが本発明の方法を用いれば併用した場合と同等の良品率が得られた。

(実施例2)

実施例1と同様の条件で、雰囲気酸素として、レーザー照射を行った。このとき、シリコン中に固溶する酸素量は酸素分圧に依存する。その関係を第2図に示す。バッファーガスはアルゴンを用いた。KrFエキシマレーザーを用いると、オゾンの発生効率が高まり、KrFエキシマレーザーよりも低い酸素分圧で同程度の酸素が固溶する。

KrFエキシマレーザーを用いて、レーザーパワーと固溶酸素濃度との関係調べた結果を第3図に示す。レーザーパワーが大きいほど酸素がよく

固溶するのは、オゾンの発生量が多いのと、パワーが大きいほど溶融シリコンの温度が高く、クラスタサイズが小さくなり、激しく運動して酸素をよく取込むからである。

(発明の効果)

以上述べたように、エキシマレーザーを用いた本発明のイクストリンシックゲッターリング法は、次のような効果をもっている。1)クリーンである。2)従来の技術の項で述べたような不純物を拡散させる方法は高温の熱処理が必要であるが本発明は室温でできる。3)基板表面しか高温にならないのでデバイスプロセスの後でも行うことができる。4)基板の伝導型や酸素濃度に依存しない。5)反りが無いソフトな方法である。従って、将来の大口径基板のシリコン基板等に対して、有効な表面亜付け方法であるといえる。

図面の簡単な説明

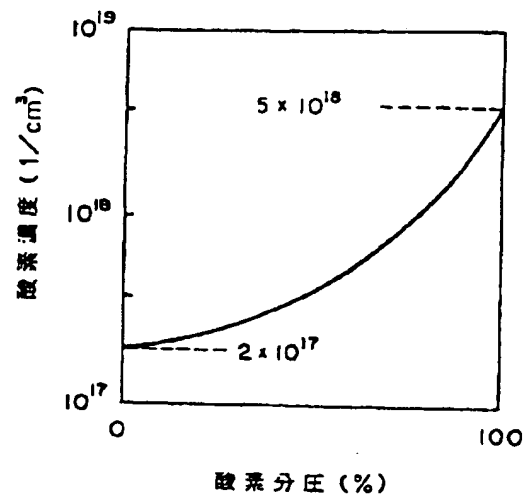
第1図はKrFエキシマレーザー光を照射したときの表面温度の時間変化を示す図である。第2図はKrFエキシマレーザー光を照射したときの酸素

分圧と固溶酸素濃度との関係を示す図である。第3図はKrFエキシマレーザーのエネルギー密度と固溶酸素濃度との関係を示す図である。

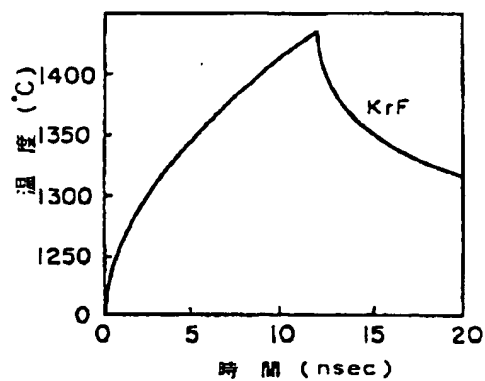
代理人 弁理士 内原 晋



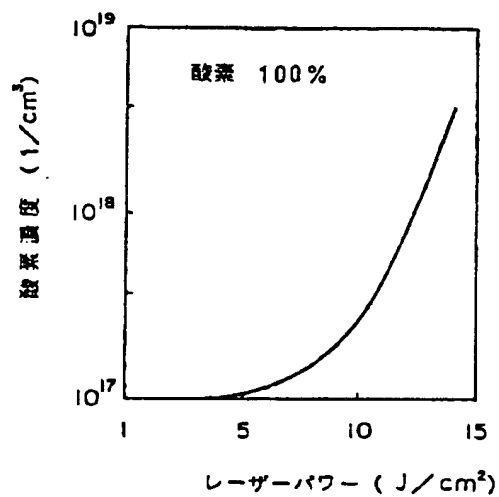
第 2 図



第 1 図



第 3 図



Laid-Open Number : 63-25933
Laid-Open Date : February 3, 1988
Application Number : 61-169133
Application Date : July 17, 1986
IPC's : H 01 L 21/322
Applicant : NEC Corporation
33-1, Shiba 5-chome, Minato-ku
Tokyo, Japan
Inventor : Akihiko Ishitani
NEC Corporation
33-1, Shiba 5-chome, Minato-ku
Tokyo, Japan
Title : A Method for Deforming
A Silicon Substrate

Specifications

1. Title of the Invention

A Method for Deforming A Silicon Substrate

2. Claims

(1) 1 A method for deforming a silicon substrate, characterized in that excimer laser beam is radiated onto a lapped and polished surface of a silicon substrate, thereby a quenching amorphous silicon layer is formed on the surface thereof.

(2) A method for deforming a silicon substrate,

characterized in that by use of radiation of excimer laser beam, when a lapped and polished rear side of a silicon substrate is melted instantaneously, it is melted in oxygen atmosphere or atmosphere including oxygen, thereby oxygen is solved in silicon.

3. Detailed Description of the Invention

[Field of the Invention]

The present invention relates to a method for deforming the rear side of a silicon substrate, more specifically, the present invention relates to a technology for intensively capturing impurities such as heavy metals in a substrate on the rear side of a substrate by introducing a deformed portion on the rear side of a semiconductor substrate.

[Prior Art]

Conventionally, with respect to this kind of deformation of a semiconductor substrate, have been widely used a method wherein fine particles such as almina or silica or so are blasted onto a rear side, and the rear side of a substrate is damaged mechanically, thereby deformation is introduced, and another method wherein in the manufacturing process of semiconductor circuit elements, phosphorus and so forth are excessively sprayed onto or ion implemented into the rear side of a substrate, thereby crystal lattice is distorted. Besides the above methods, there is a method for deforming buy use of Nd:YAG laser, however, this has not yet been in

practical applications. (Y.Hayafuji. et al., The Journal of Electrochemical Society (J.Electrochem.Soc.), 128, 1975 (1981)).

And besides deforming the rear side of a substrate, there is a method wherein oxygen solved in a substrate is utilized (intrinsic gettering method). In this method, in order to solve a necessary amount of oxygen evenly at a desired concentration, a method for controlling pulling up speed and rotational speed in a minute manner.

[Problems to be Solved by the Invention]

Among the above methods for giving deformation on a substrate rear side, in the method using fine particles, those fine particles become a source of pollution, decreasing the good product ratio of devices. While the method by diffusing impurities requires a heat treatment at high temperature. And in the method using ion implementation, it is not possible to obtain large ion current, as a result, it lacks of mass production property.

In the deformation method using Nd:YAG laser, a laser beam is radiated intensively in order to obtain necessary energy density, therefore the beam diameter therein is apt to be small, and long hours are required for deforming a whole substrate surface. And when a pulse beam at high energy density is radiated in order to realize an effective

gettering effect, there may be a laser group, and a substrate may become warped.

While, in the method wherein flaws are made by use of oxygen solved in crystal lattice and gettering sites are made, in manufacturing a silicon ingot, it is necessary to control pulling up speed and rotational speed to make solved oxygen concentration constant, as a result, there is a limit in cost reduction. Further, it requires formation of death - dead zone and formation of gettering sides, which also cause cost increase.

[Means to Solve the Problems]

A method according to the present invention is one wherein excimer laser beam is radiated, thereby a silicon substrate surface layer is made amorphous. The absorption coefficient of silicon to excimer laser beam is as extremely large as about 10^6 . Accordingly, a heat distribution and time changes completely different from those in the case where a beam of small absorption coefficient such as Nd:YAG laser beam occur on a silicon surface layer. As a result, according to the present invention, it is possible to make deformation locally at far lower energy density than by Nd:YAG laser beam.

A method according to the present invention is one wherein productivity is increased by use of a linear laser beam. By use of a spot beam of diameter 40 μm like Nd:YAG

laser, it will take about one minute and a half to give deformation on a whole 4-inch substrate surface. In contrast, by use a linear beam by excimer laser, of width 5cm at 100 Hz repeatedly, it will take only one second or so to deformation on a whole 4-inch substrate surface.

A method according to the present invention is one wherein a laser beam is radiated onto a lapped and polished surface. A lapped and polished surface has a reflection ratio smaller than that of a specular surface. A lapped and polished surface has microfine and sharp concaves and convexes, by which a laser beam is irregularly reflected in multiple, thereby its absorption coefficient is increased substantially. This is very advantageous for formation of a rapid heat profile necessary for making a silicon surface layer amorphous.

Another method according to the present invention is one wherein excimer laser beam is radiated in oxygen atmosphere or atmosphere including oxygen. Oxygen is ozonized by excimer laser beam. Ozone is apt to be taken in melted silicon, and increases solved oxygen concentration at solidification. When oxygen is taken in a substrate, it becomes a gettering site where flaws are generated. Since this gettering site and deformation generated by making the above silicon surface layer amorphous exist almost in a single area, therefore, it is more effective than the case

zero only at microfine area corresponding to intrusion depth of laser beam.

$$\frac{C_i(T_{i,n+1} - T_i^n)}{\Delta t} = P_i \sum_{j=1}^N K_{i+j}(T_{i+j,n} - T_i^n) \quad (2)$$

wherein, $T_{i,n+1}$: temperature at time t_n and cell $i+m$

$$\Delta t = t_n - t_{n-1}$$

K_{i+j} : heat transmission degree between cells i and $i+m$

C_i : heat capacity of cell i

P_i : Heat generation item at time t_n and cell i

The equation (2) is solved under the following boundary condition.

$$\left. \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. T(x,t) \right|_{x=L} = \text{const.} \quad (3)$$

Other physical constants used herein are shown in TABLE

1.

TABLE 1 Constants used in calculation

Specific heat (j/gx)	$C = 0.91 - 1.0$
Density (g/cm ³)	$\rho = 2.31$
Reflection ratio	$R = 0.6$
Light intensity (MW/cm ²)	$I = 1$ at 193 nm $= 2.6$ at 248 nm
Absorption coefficient (cm ⁻¹)	$a (900^\circ\text{C}) = 2.0 \times 10^6$
Heat diffusion coefficient (cm ² /s) $D (900^\circ\text{C})$	$= 0.94 / (1 + 0.0072 \times T)$

The results of calculation of time changes of surface temperature in the case when a rectangular KrF laser beam with pulse width 12 nsec was radiated at light intensity 2.6 MW/cm² are shown in FIG.1. The maximum temperature reached 1450°C. However, the cooling speed after laser beam radiation was low, and the substrate surface temperature went down to 10°C at 1μ sec, and the substrate surface temperature was 0°C at 100 μ sec. This is because the heat diffusion in a silicon substrate is very fast, and it may be said that heating effect is instantaneous.

In contrast, heat distribution in the case of radiation of Nd:YAG laser beam that is an infrared light is deep and

lasts long since the absorption coefficient thereof is small. Consequently, in the case using Nd:YAG laser beam, laser groups are not formed, and conditions for making a surface layer amorphous are very severe, so control becomes difficult.

And, when excimer laser beam passes through oxygen atmosphere, ozone is generated. The molecular structure of ozone is of an isosceles triangle, and its bond angle (apex angle) is 116.8° . The bond distance at a side forming the apex angle is 1.278\AA , while that at bottom side is 2.18\AA .

Silicon melted by excimer laser beam radiation has a structure wherein about 500 to 1000 clusters of silicon atom are moving actively. The structure in a cluster is almost same as the structure of silicon.

The chemical absorption site on silicon surface is a bridge of a hollow site, and one oxygen atom is absorbed therein, and it diffuses inside, which is the initial process of oxidation. Oxygen at the apex where ozone generated by excimer laser beam gets back into oxygen molecular is absorbed into this bridge site to form an Si-O-Si combination. Thus oxygen is brought inside even during melting by movement of clusters. Accordingly, when it is exposed to a melted structure formed by excimer laser beam, and ozone formed by excimer laser, it is possible to realize a high oxygen concentration.

[Description of Preferred Embodiments]

[Preferred Embodiment 1]

As excimer laser, KrF excimer laser with wave length 248 nm was employed. The pulse width (FWHM) was 12 nsec, repetition was at 90 Hz. Time average light intensity was 60 M, that is, energy per one pulse was about 0.7 J. This laser pulse was converged in linear shape by a cylindrical lens. The beam size was 5 x 0.01 cm. Energy density was 14 J/cm³. This energy density is smaller by about two digits than the case using Nd:YAG laser, but the absorption coefficient thereof is larger by five digits, therefore, such a small value as this is sufficient. And energy density may be small, and these are reasons for that controllability of excimer laser is better than that of Nd:YAG laser.

The silicon substrate used herein was an n-type (100) substrate with specific resistance 10Ωcm, and the oxygen concentration thereof was 2 x 10¹⁷ pieces/cm³. One surface of the substrate was lapped and polished, while the other surface was polished into specular finish. The above KrF excimer laser beam was radiated onto the lapped and polished surface. During radiation, the substrate was moved at right angle with the length direction of the laser beam, and melted flows by laser radiation were formed at pitch 1 mm.

A melted flaw comprises an amorphous layer at the surface, and a melted recrystalized area at the inside. Main

deformation is concentrated on near the boundary between the amorphous layer and the melted recrystallized area. The size thereof is determined by temperature curve at laser radiation. Since it is possible to realize a far large temperature curve by excimer laser than by Nd:YAG laser, accordingly, it is possible to sufficiently create crystal flaws to become gettering site even with a low energy density with which laser groups are not formed. Actually, when heat treatment was carried out at 1100°C for two hours by use of this deformation, the amorphous layer became polycrystalline, and it was possible to create 10^5 to 10^7 pieces/cm³ of surface flaws. Further, the substrate was charged into manufacturing process of 64-Kbit static random access memory element. Conventionally, the method for deforming by use of such fine particles as mentioned above and the intrinsic gettering method have been employed in combination, however, according to a method under the present invention, it has been possible to obtain the same good product ratio as by the combination of conventional methods.

[Preferred Embodiment 2]

Under the same conditions as in the first preferred embodiment, atmosphere was made oxygen, and laser radiation was carried out. At this moment, the oxygen amount to be

method is so soft as not to cause camber. As a consequence, the above method according to the present invention may be said to be an effective method for giving deformation for future silicon substrates and so forth with large diameter.

4. Brief Description of the Drawings

FIG.1 is a graph showing time changes of surface temperature at radiation of KrF excimer laser beam. FIG.2 is a graph showing the relation between oxygen partial pressure and solved oxygen concentration at radiation of KrF excimer laser beam. FIG.3 is a graph showing the relation between energy density and solved oxygen concentration of KrF excimer laser.

Agent Patent Lawyer Susumu Uchihara

[FIG.1] Temperature (°C) Time (nsec)

[FIG.2] Oxygen concentration
 OXygenxygen partial pressure

[FIG.3] Oxygen concentration
 Oxygen Laser power